

УДК 620.22:621.763

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ШИХТЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА

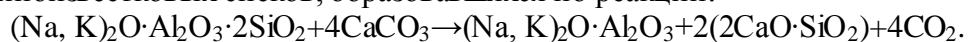
Еромасов Р.Г., Масловский Я.С., Колосов А.Е.,
Научный руководитель – профессор Никифорова Э.М.
Сибирский Федеральный Университет

Для современного скоростного обжига облицовочных плиток в конвейерной печи необходимы быстро спекающиеся (в течение 16–17 мин.) керамические массы с невысокой температурой обжига (1050–1100 °С), позволяющие получать череп водопоглощением 10–12%. Существующая технология керамической облицовочной плитки, в том числе изготавливаемая по скоростной технологии, базируется в значительной мере на использовании качественного привозного сырья (беложгущиеся глины, перлит, нефелиновый сиенит и др.). При этом запасы разрабатываемых месторождений сырья для керамической промышленности могут обеспечить отрасль не более чем на ближайшие 10–15 лет. В современных условиях расширяется применение разнородного и грубозернистого сырья таких видов, как золы, шлаки, шламы, отсеvy обогащения горных пород в массах для изготовления строительной керамики. Обычно эти виды сырья используются в смеси с глинами и глинодержащими породами, которые являются связкой между частицами и зёрнами непластичных компонентов, образуя оболочки вокруг них. Теория и практика керамического производства располагает рядом принципов получения малоусадочных масс (главным образом при длительных высокотемпературных режимах обжига) за счет, например, различных кальциевосиликатных смесей. Для создания малоусадочных, в то же время высокопрочных структур предпочтительным является синтез таких кальцийсодержащих минералов, как волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, диопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ и др. Наиболее предпочтительным является синтез волластонита ввиду образования в структуре конечного продукта каркаса из разнонаправленных игольчато-волокнистых кристаллов. Изделия с преобладающей кристаллической фазой волластонита характеризуются высокой механической прочностью и незначительной усадкой. В системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ существуют следующие наиболее устойчивые соединения при различных соотношениях $\text{CaO}:\text{SiO}_2$: моносилкат кальция $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (1:1) и двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (3:2). Образование соединений типа $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ путем реакций в рассмотренных чистых твердых фазах будет маловероятным при любых соотношениях $\text{CaO}:\text{SiO}_2$.

Перспективным сырьем для получения керамических масс с малой усадкой, низкой температурой спекания являются различные отходы промышленности, химический состав которых соответствует или ориентируется на химический состав волластонита, и рассматриваются как заменители последнего. С учетом теоретических предпосылок и исследований по синтезу волластонита наиболее перспективным для направленного синтеза данного минерала является нефелиновый шлам с соответствующей подшихтовкой другими сырьевыми материалами (песок, глина и др.). Практическое использование нефелинового (белитового) шлама обусловлено группой термохимических свойств шлама, определяющих возможность высокотемпературного взаимодействия шлама в ряде физико-химических систем (преимущественно в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$) и формирования спеков на его основе.

При изучении процессов силикатообразования в бинарной системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ основывались на предположении, что основное влияние на выход волластонита и

достижение высоких физико-технических свойств облицовочной керамики оказывают фракционный состав сырьевых материалов, молярное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, температура и продолжительность изотермической выдержки, а также способ и давление формования. Объектом исследования является нефелиновый шлам Ачинского глиноземного производства, являющийся продуктом выщелачивания нефелиноизвестковых спеков, образовавшихся по реакции:



Для получения облицовочной керамики шихту составляли из нефелинового шлама в смеси с кварцевым песком и глиной и рассчитывали на область кристаллизации низкоосновного силиката кальция, в частности, волластонита. В качестве глинистого компонента керамических масс исследована каолинито- гидрослюдистая тугоплавкая глина Компановского месторождения. Эффективным заменителем природного кварцевого песка является горелая формовочная земля-отход литейного производства машиностроительных предприятий. Химический состав нефелинового шлама, а также подшихтовочных материалов приведены в таблице 1.

Химический состав сырьевых материалов, масс. %

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Материал	Содержание, %									
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$	SO_3	CO_2	п.п.п
Нефелиновый шлам АГК	22–23	53–55	1–2	–	–	1–2	1–2	–	17–20	1–4
Глина Компановская	66–68	1,5–2	16–18	3–5	1–2	1	1–2	0,5	–	1,5–10
Кварцевый песок	96–98	0,2	0,2	0,1	0,2	1	0,1	–	–	0,1–2

Формирование структуры облицовочной керамики на основе непластичного сырья в значительной степени зависит от подбора зернового состава исходных сырьевых материалов для достижения максимально плотной упаковки структуры. В качестве матричного материала композита выступает глинистый и кварцевый компоненты. Новообразования, кристаллизующиеся на основе нефелинового шлама и подшихтовочных материалов, предположительно в виде волластонита, могут расцениваться как включения, равномерно распределенные в матрице и выполняющие упрочняющую функцию. Для получения наиболее плотной упаковки компонентов керамической шихты с последующим получением наибольшей плотности сформованного и спеченного изделия, а также лучших физико-технических показателей осуществили оптимизацию фракционного состава керамической шихты, масс. %: глина компановская – 62; нефелиновый шлам – 30; песок – 8 методом симплекс – решетчатого планирования. Максимальная плотная упаковка для двухфракционной шихты достигается при использовании крупной и мелкой фракции с соотношением 70 и 30 % соответственно, при этом размер мелкой фракции должен быть в 10 раз меньше размера крупной фракции. В двухфракционной шихте размер крупной фракции должен быть больше размера мелкой фракции в 10 раз. На основании данных гранулометрического состава исходного нефелинового шлама, а также с учетом рассмотренных рекомендации по максимальной упаковке исследованы следующие размеры фракций нефелинового шлама: X_1 фр. – 0,5 + 0,315 мм, X_2 = фр. – 0,08 + 0,056 мм, X_3 = фр. – 0,056 мм.

При этом размер глинистых частиц и горелой формовочной земли поддерживался на фиксированном уровне, соответствующем размеру частиц менее 0,056мм. Результаты

оптимизации фракционного состава нефелинового шлама с целью получения максимальной плотности утряски скелета и шихты на его основе с добавлением глины и кварцсодержащего компонента, а также достижения минимального водопоглощения и максимальной прочности обожженных образцов представлены на рисунке 1–3.

Анализ данных рисунка 1 свидетельствует, что диапазон достигнутого коэффициента упаковки $K_{\text{тв}}$ каркаса из нефелинового шлама составляет от 0,40 до 0,48. Максимальная плотность упаковки достигается при использовании крупной монофракции нефелинового шлама ($-0,315+0,08\text{мм} - 100\text{ масс.}\%$). Существенный рост плотности упаковки крупной монофракции обусловлен сравнительно большей массой каждой частицы нефелинового шлама при меньшем числе контактов между ними в единице объема.

Несколько иная картина достижения максимально возможной плотности упаковки наблюдается для шихты, содержащей помимо нефелинового шлама мелкую фракцию глины и кварцсодержащего компонента при суммарном её количестве в шихте до 70 масс. % (рис. 1,б). Существенное увеличение содержания мелкой фракции в шихте приводит к некоторому снижению плотности упаковки шихты (от 0,48 до 0,42-0,44), что объясняется образованием частицами малых размеров рыхлых беспорядочных сеток, препятствующих равномерному распределению частиц в объеме и их плотной упаковке. В связи с этим число арочных образований в порошках возрастает, а плотность упаковки уменьшается.

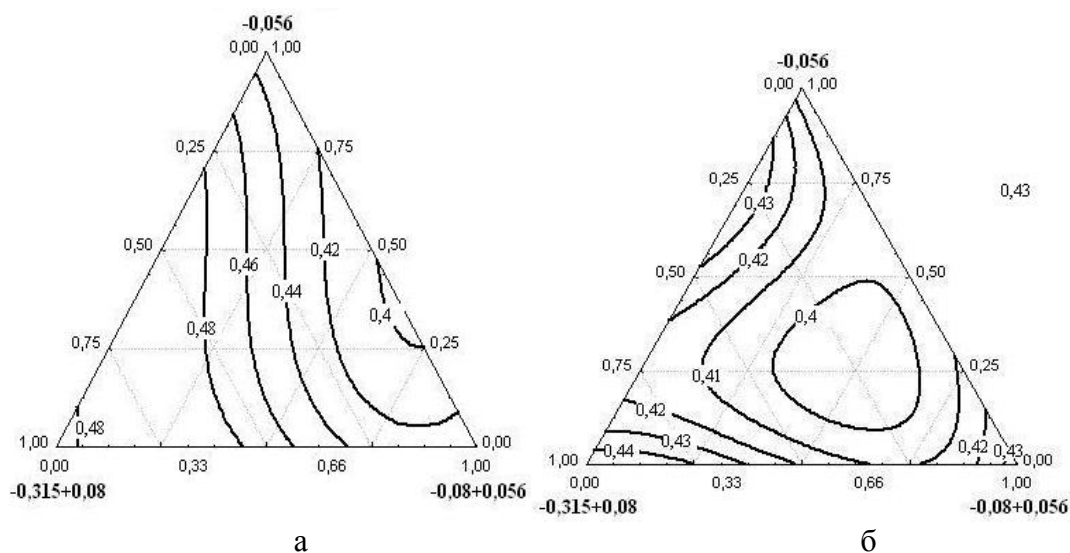


Рисунок 1–Проекция линий равного коэффициента упаковки ($K_{\text{тв}}$) скелета из нефелинового шлама (а) и шихты на его основе (б) на трехкомпонентный симплекс

Повышение плотности упаковки вследствие использования регулируемого фракционного состава нефелинового шлама способствует существенному улучшению физико-технических свойств спеченных облицовочных материалов (рис. 2-4).

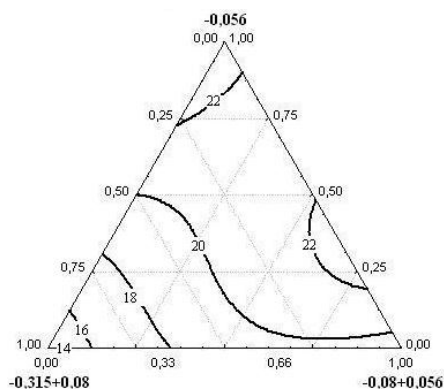


Рисунок 3—Проекция линий равного водопоглощения спеченных образцов на основе нефелинового шлама на трехкомпонентный симплекс

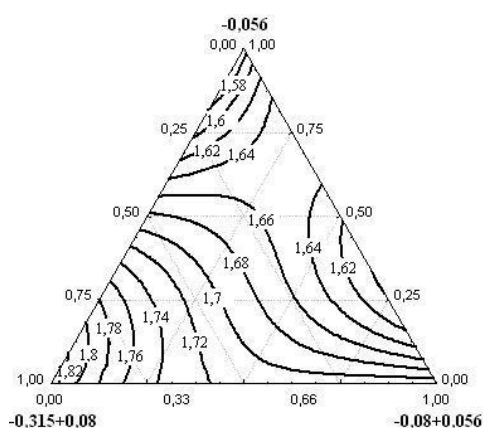


Рисунок 4—Проекция линий равной кажущейся плотности спеченных образцов на основе нефелинового шлама на трехкомпонентный симплекс

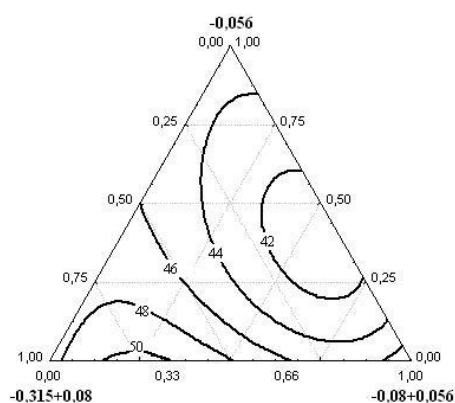


Рисунок 5—Проекция линий равной прочности спеченных образцов на основе нефелинового шлама на трехкомпонентный симплекс

Так, минимальное водопоглощение (14 %), максимальная кажущаяся плотность (1,8 г/см³) и максимальная прочность (50 МПа) достигаются при использовании монофракции нефелинового шлама (-0,315+0,08мм – 100 масс. %). На базе разработанной модели композиционного облицовочного материала со скелетом из нефелинового шлама и предложенного метода осуществления в нем наиболее плотной упаковки выявлены закономерности взаимосвязи фракционного состава нефелинового шлама и эксплуатационных свойств спеченных образцов.